

(19)



Europäisch s Patentamt
Europ an Patent Offic
Office européen des brevets

(11)



EP 0 819 671 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.01.1998 Bulletin 1998/04

(51) Int Cl. 6: C07C 219/08

(21) Numéro de dépôt: 97401496.1

(22) Date de dépôt: 26.06.1997

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE

(30) Priorité: 08.07.1996 FR 9608476

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

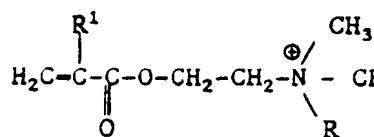
- Riondel, M. Alain
57600 Forbach (FR)

- Legros, M. Robert
60940 Monceaux (FR)

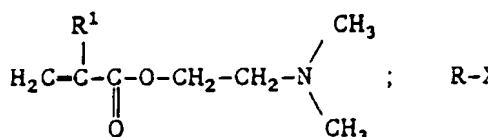
(74) Mandataire: Rieux, Michel
ELF ATOCHEM S.A.,
Département Propriété Industrielle,
4, Cours Michelet,
La Défense 10,
Cédex 42
92091 Paris la Défense (FR)

(54) Solutions aqueuses stabilisées de sels d'ammoniums quaternaires insaturés

(57) On décrit une solution aqueuse stabilisée de sel(s) d'ammonium quaternaire insaturé(s) (I), ayant été obtenus par réaction, en présence d'eau, du (méth)acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (II), avec un agent quaternisant (III), au moins un stabilisant ayant été associé au monomère (II). Cette solution aqueuse contient au moins un agent séquestrant pour métaux choisis parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique.



(I)



(II)

(III)

$\text{R}^1 = \text{H ou } \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{méthyle ou benzyle}$; $\text{X} = \text{Cl, Br ou } -\text{CH}_3-\text{SO}_4$.

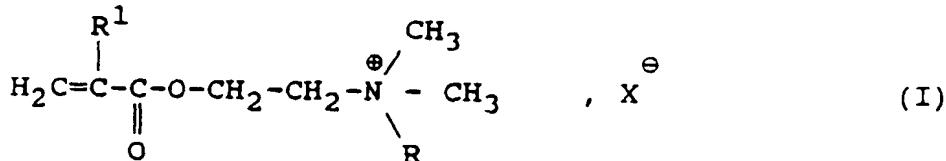
EP 0 819 671 A1

Description

La présente invention concerne des solutions aqueuses de sels d'ammoniums quaternaires insaturés (ci-après dénommés sels quaternaires), répondant à la formule (I) suivante :

5

10



dans laquelle :

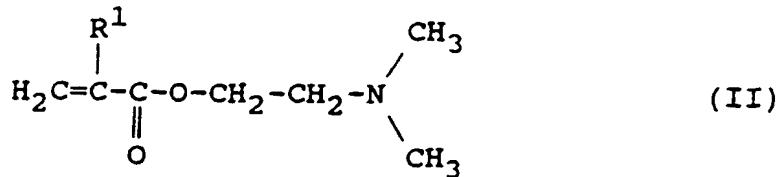
15

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R représente un radical méthyle ou un radical benzyle ;
- X est choisi parmi Cl , Br , I ou $-\text{CH}_3\text{-SO}_4^\ominus$;

20

les sels quaternaires (I) ayant été obtenus par réaction, en présence d'eau, du (méth)acrylate de N,N -diméthylaminooéthyle de formule (II) :

25



30

dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus,
avec un agent quaternisant de formule (III) :

35



dans laquelle R et X sont également tels que définis ci-dessus.

On utilise des solutions aqueuses de sels quaternaires (I) pour préparer des polymères destinés à servir de flocculants dans le traitement des eaux.

40

Les principaux problèmes qui se posent lors de la synthèse des sels quaternaires (I) sont, d'une part, la sensibilité à l'eau des monomères (II), et, d'autre part, les risques de polymérisation du milieu réactionnel dans le réacteur et ceux des sels quaternaires (I) au stockage.

45

Les demandes de brevets japonais JP-A-57 109 747 et JP-A-57 109 749 décrivent un procédé pour stabiliser des sels de formule (I). Ce procédé consiste à ajouter à ces sels, au moins un agent chélatant qui peut être un acide amino carboxylique et respectivement un composé nitroso ou un composé de type quinone. En pratique, comme acide amino carboxylique, l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) et le sel trisodique de l'acide nitrilo triacétique ont été expérimentés, soit avec un composé nitroso, soit avec la benzoquinone pour stabiliser une solution aqueuse de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthyl ammonium.

50

L'EDTA est également le seul agent séquestrant cité dans la demande de brevet européen EP-A-302 122 qui décrit un procédé de préparation de sels d'ammonium quaternaire insaturés par quaternisation dans un milieu constitué par de l'eau et un solvant organique aprotique.

La Société déposante a maintenant découvert que l'utilisation d'agents séquestrants particuliers, appartenant à la famille des acides amino carboxyliques et leurs sels, permet d'obtenir des solutions de sels possédant une excellente stabilité à la température ambiante.

55

La présente invention a donc d'abord pour objet une solution aqueuse stabilisée d'au moins un sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus, et ayant été obtenu par la réaction d'un monomère (II) et d'un agent quaternisant (III), comme indiqué ci-dessus, ladite solution aqueuse contenant au moins un stabilisant associé au monomère (II) et contenant en outre au moins un agent séquestrant pour métaux, caractérisée

par le fait que l'agent séquestrant pour métaux est choisi parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique.

La teneur en agent(s) séquestrant(s) selon l'invention est, d'une manière générale, d'environ 1 à 100 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire de formule (I). Les agents séquestrants sont ajoutés préférentiellement dans le monomère (II) en début de réaction.

Les stabilisants sont choisis notamment parmi le 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-toluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl-catéchol et leurs mélanges.

La teneur en agent(s) stabilisant(s) est, conformément à la présente invention, d'environ 20 à 1200 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire de formule (I).

Les solutions aqueuses de sels quaternaires selon l'invention sont des solutions à des concentrations notamment d'environ 50 à 85% en poids de sels quaternaires (I) dans l'eau.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une solution aqueuse stabilisée de sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus, à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique et d'au moins un agent quaternisant des formules respectivement (II) et (III), également telles que définies ci-dessus, en présence d'au moins un stabilisant associé au monomère (II) introduit au début de la réaction, caractérisé par le fait qu'on ajoute au monomère (II) au début de la réaction et/ou à la solution aqueuse obtenue au moins un agent séquestrant pour métaux choisi parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique.

On a indiqué ci-dessus des exemples de stabilisants, et les quantités préférées de ceux-ci, ainsi que celles des agents séquestrants.

D'une manière générale, les agents séquestrants selon l'invention sont ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse, car ils sont généralement disponibles sous cette forme. Ainsi, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique commercialisé sous la dénomination VERSENEX 80 se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 40% en poids environ.

Une mise en œuvre particulièrement préférée du procédé selon l'invention est celle qui fait l'objet du brevet européen EP-B-0 250 325. A cet effet :

(a) on fait réagir, dans un réacteur fermé, le monomère (méth)acrylique (II) avec 5 à 20% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction, d'agent quaternisant (III), ce dernier étant introduit en continu dans le réacteur : ou (a') on introduit, dans un réacteur fermé, le monomère (méth)acrylique (II) et 5 à 20% en poids d'une solution aqueuse de sel quaternaire (I) par rapport au poids des monomères (méth)acryliques (II) comprenant de 50 à 85% en poids de sel quaternaire ;

(b) ensuite, on ajoute en continu l'eau et le reste d'agent quaternisant (III) jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sel d'ammonium quaternaire (I) dans l'eau ;

(c) on maintient la température pendant les étapes (a) ou (a') et (b) à une valeur comprise entre 30 et 60°C ; et (d) pendant les étapes (a) ou (a') et (b) et à l'approche de la fin de la réaction en particulier, on maintient dans le milieu réactionnel un courant de gaz oxygéné, tel que le rapport en volume de gaz total à la sortie d'un réacteur sur l'oxygène introduit à l'entrée de ce même réacteur soit inférieur à 100/1.

De préférence, on impose, lors de la réaction, un rapport en volume de gaz sortant du réacteur sur l'oxygène introduit à l'entrée de ce réacteur, qui est inférieur à 50/1.

Dans le but d'éviter la sursaturation du milieu réactionnel en sel quaternaire (I), on impose pendant l'étape (b) un rapport molaire d'introduction d'eau sur l'agent quaternisant (III) qui est compris entre 2,2 et 3,7.

De préférence, on maintient, pendant les étapes (a) ou (a') et (b), une température comprise entre 45°C et 55°C.

De préférence encore, pendant l'étape (a) ou (a'), on introduit environ 10% en poids respectivement d'agent quaternisant (III) ou d'une solution aqueuse de sel quaternaire (I) comprenant 50 à 85% en poids de sel quaternaire.

Le procédé selon l'invention est, de préférence, conduit à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 1,6 bar en pression absolue.

Lorsque l'agent quaternisant (III) est un composé volatil, gazeux à la température de réaction, l'introduction de l'agent quaternisant en cours de réaction est conduite de manière à limiter ses pertes dans les événements gazeux. Les pertes sont ainsi maintenues inférieures à 10% (molaire) de la stoechiométrie.

Le gaz en sortie du réacteur est ensuite conduit vers un dispositif de traitement visant à le débarrasser des traces de l'agent quaternisant (III) qu'il contient, en particulier dans le cas où ce dernier possède une tension de vapeur élevée ou est volatil à la température de réaction. De préférence, on envoie le gaz dans un second réacteur comprenant du monomère (méth)acrylique (II) dans lequel l'agent quaternisant (III) est piégé.

En fin de réaction, les traces d'agent quaternisant (III) dissous dans le mélange réactionnel sont éliminées par un

balayage de ce dernier avec un fort débit de gaz oxygéné, par exemple de l'air.

Les agents quaternisants (III) convenant bien à la présente invention sont notamment les hydrocarbures halogénés, tels que le chlorure de méthyle, le bromure de méthyle, l'iodure de méthyle, le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle et l'iodure de benzyle, ainsi que le sulfate de diméthyle.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les pourcentages indiqués sont des pourcentages en poids, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

- ADAME : acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
- MADAME : méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle
- ADAMQUAT MC 80 : solution aqueuse de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium à 80%
- MADQUAT MC 75 : solution aqueuse de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium à 75%
- EMHQ : éther méthylique de l'hydroquinone
- VERSENEX 80 : sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique (solution aqueuse à 40% en poids en matière active).

Exemple 1 : Préparation d'ADAMQUAT MC 80

Dans un réacteur à double enveloppe, sous agitation, on charge 429 g d'ADAME stabilisé avec 800 ppm d'EMHQ.

Pendant toute la durée de la réaction, soit au total 6 heures, on maintient la température à 47°C, la pression atmosphérique et un débit d'air continu de 0,4 Nl/h à l'entrée du réacteur.

On introduit 20 g de chlorure de méthyle à un débit de 39 g/h pendant 0,5 heure, soit 12% de la quantité totale de CH₃Cl nécessaire à la réaction, puis on introduit simultanément 143 g d'eau et 139 g de chlorure de méthyle à des débits respectifs de 32 g/h et 39 g/h, soit un rapport molaire eau/CH₃Cl égal à 2,3.

Ensuite, on injecte dans le produit fabriqué de l'air à raison de 5 Nl/h pendant 0,5 heure à chaud. On récupère 720 g d'ADAMQUAT MC 80.

Le produit ainsi obtenu est stabilisé avec 10 ppm de VERSENEX 80.

Dans le Tableau 1 suivant, on a fait figurer le résultat d'un essai de stabilité au stockage de la solution aqueuse de sel obtenue. Pour effectuer cet essai de stabilité, on immerge, dans un bain d'huile thermostaté (température : 92°C), un tube à essai fermé, rempli à 80% avec l'ADAMQUAT MC 80 dopé avec le VERSENEX 80, et on apprécie l'efficacité de ce dernier en mesurant la durée avant polymérisation de l'ADAMQUAT MC 80.

Exemple 2

On procède comme à l'Exemple 1, en remplaçant le Versenex 80 respectivement par un autre agent séquestrant comme indiqué dans le Tableau 1.

Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1, en même temps que ceux d'un exemple témoin, sans séquestrant (Exemple 3) et d'exemples comparatifs 4 à 7 conduits avec des agents séquestrants n'appartenant pas à l'invention.

TABLEAU 1

Exemple	Agent séquestrant	Durée avant polymérisation (h)
1	Versenex 80	280
2	Sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl éthylène diamine triacétique	300
3 (témoin)	Sans agent séquestrant	3,25
4 (comparatif)	Poly(acide acrylique)	1
5 (comparatif)	Poly(acrylate de sodium)	2
6 (comparatif)	Sel tétrasodique de l'acide éthylène diamine téraacétique	72
7 (comparatif)	Acide éthylène diamine téra acétique	154

Exemple 8 : Préparation de MADQUAT MC 75

Dans un réacteur à double enveloppe, sous agitation, on charge 314 g de MADAME stabilisé avec 80 ppm de EMHQ et 10 ppm de VERSENEX 80 en solution aqueuse à 40%.

Pendant toute la durée de la réaction, soit au total 7,5 heures, on maintient la température à 50°C, la pression atmosphérique et un débit d'air continu de 0,4 Nl/h à l'entrée du réacteur.

On introduit 11 g de chlorure de méthyle à un débit de 22 g/h pendant 0,5 heure, soit 10% de la quantité totale de CH₃Cl nécessaire à la réaction, puis on introduit simultanément 138 g d'eau et le chlorure de méthyle restant, soit 100 g, à des débits respectifs de 21 g/h et 17 g/h, soit un rapport molaire eau/CH₃Cl égal à 3,46.

A l'approche de la fin de la réaction, c'est-à-dire après environ 6,5 heures, le débit de chlorure de méthyle est progressivement réduit jusqu'à 5 g/h.

Ensuite, on injecte dans le produit fabriqué de l'air à raison de 5 Nl/h pendant 0,5 heure à chaud. On récupère 545 g de MADQUAT MC 75.

Dans le Tableau 2 suivant, on a fait figurer, pour cet Exemple 8 de l'invention, les quantités de stabilisant et de séquestrant associé au MADQUAT MC 75 et les observations faites quant à la stabilité au stockage de la solution aqueuse obtenue. On a mis en parallèle, dans ce même tableau, les résultats obtenus avec un Exemple témoin 9, conduit de manière identique à l'Exemple 8, mais sans addition de séquestrant.

TABLEAU 2

Exemple	Stabilisant (quantité en ppm)	Séquestrant (quantité en ppm)	Observation d'une polymérisation à température ambiante
8	EMHQ (45)	VERSENEX 80 (10)	Aucune polymérisation n'est observée au bout d'un an de stockage
9 (témoin)	EMHQ (45)	néant	Après 48-72 heures de stockage

Exemple 10 : Préparation de MADQUAT MC 75

On procède comme à l'Exemple 8, mais en utilisant une quantité différente de stabilisant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3, analogue au Tableau 2 si ce n'est qu'on y a indiqué en dernière colonne la stabilité de la solution obtenue à 70°C. Dans ce Tableau 3, on a fait figurer aussi les résultats obtenus dans le cas d'un Exemple témoin 11, conduit sans séquestrant.

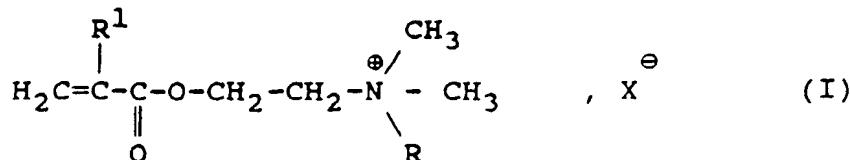
TABLEAU 3

Exemple	Stabilisant (quantité en ppm)	Séquestrant (quantité en ppm)	Stabilité à 70°C (heures) (*)
10	EMHQ (440)	VERSENEX 80 (10)	> 24
11 (témoin)	EMHQ (1130)	Néant	2

* Durée avant apparition d'un test polymères positif

Revendications

1. Solution aqueuse stabilisée de sel(s) d'ammonium quaternaire insaturé(s), répondant à la suivante :

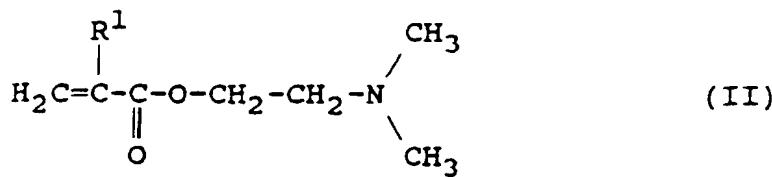


dans laquelle :

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R représente un radical méthyle ou un radical benzyle ;
- X est choisi parmi Cl, Br, I ou -CH₃-SO₄.

les sels quaternaires (I) ayant été obtenus par réaction, en présence d'eau, du (méth)acrylate de N,N-diméthyla-

minoéthyle de formule (II) :



dans laquelle R^1 est tel que défini ci-dessus,
avec un agent quaternarisant de formule (III) :

15 R-X (III)

dans laquelle R et X sont également tels que définis ci-dessus :

20 ladite solution aqueuse contenant au moins un stabilisant associé au monomère (II) et contenant en outre au moins un agent séquestrant pour métaux, caractérisée par le fait que l'agent séquestrant pour métaux est choisi parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique.

25 2. Solution aqueuse selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la teneur en agent(s) séquestrant(s) est de 1 à 100 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

30 3. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les stabilisants sont choisis par le 3,5-diterbutyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol et les mélanges de ces stabilisants.

35 4. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la teneur en agent(s) stabilisant (s) est de 20 à 1200 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel quaternaire (I).

40 5. Solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que sa concentration en sel quaternaire (I) est de 50 à 85% en poids.

45 6. Procédé de fabrication d'une solution aqueuse stabilisée de sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) telle que définie à la revendication 1, à partir d'au moins un monomère (méth)acrylique et d'au moins un agent quaternarisant des formules respectivement (II) et (III), également telles que définies à la revendication 1, en présence d'au moins un stabilisant associé au monomère (II) introduit au début de la réaction, caractérisé par le fait qu'on ajoute au monomère (II) au début de la réaction et/ou à la solution aqueuse obtenue au moins un agent séquestrant pour métaux choisi parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique.

50 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le ou les agents séquestrants sont ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que :

55 (a) on fait réagir, dans un réacteur fermé, le monomère (méth)acrylique (II) avec 5 à 20% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction, d'agent quaternarisant (III), ce dernier étant introduit en continu dans le réacteur ; ou
 (a') on introduit, dans un réacteur fermé, le monomère (méth)acrylique (II) et 5 à 20% en poids d'une solution aqueuse de sel quaternaire (I) par rapport au poids des monomères (méth)acryliques (II) comprenant de 50 à 85% en poids de sel quaternaire ;
 (b) ensuite, on ajoute en continu l'eau et le reste d'agent quaternarisant (III) jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée de sel d'ammonium quaternaire (I) dans l'eau ; et

(c) on maintient la température pendant les étapes (a) ou (a') et (b) à une valeur comprise entre 30 et 60°C ; et
(d) pendant les étapes (a) ou (a') et (b) et à l'approche de la fin de la réaction en particulier, on maintient dans
le milieu réactionnel un courant de gaz oxygéné, tel que le rapport en volume de gaz total à la sortie d'un
réacteur sur l'oxygène introduit à l'entrée de ce même réacteur soit inférieur à 100/1.

5

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une pression absolue comprise
entre la pression atmosphérique et 1,6 bar.

10

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé par le fait qu'on conduit le gaz sortant du réacteur vers
un dispositif de traitement visant à le débarrasser des traces d'agent quaternisant R-X, dispositif qui est constitué
d'un second réacteur de quaternisation comprenant du monomère (méth)acrylique.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 97 40 1496

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A,D	EP 0 302 122 A (KOHJIN CO) 8 Février 1989 * page 12, ligne 9 - ligne 13; revendications; exemples *	1-7	C07C219/08
A,D	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 20, 15 Novembre 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 163659, SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., JAPAN: "Stabilizing unsaturated ammonium salts" XP002025773 * abrégé * & JP 57 109 749 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., JAPAN)	1-7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 93-392677 XP002025775 & JP 05 295 011 A (KURARAY CO LTD) , 9 Novembre 1993 * abrégé *	1-7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP 0 273 415 A (SOMAR CORP) 6 Juillet 1988 * page 2, ligne 46 - ligne 51; revendications *	1-7	C07C
A,D	EP 0 250 325 A (CHARBONNAGES STE CHIMIQUE) 23 Décembre 1987 * revendications *	8-10	
A	FR 2 642 424 A (NORSOLOR SA) 3 Août 1990 * revendications *	8-10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	20 Août 1997	Seufert, G	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	I : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrrière-plan technologique	D : cite dans la demande		
O : divulgation non-écrite	E : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 1496

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée			
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 4, 29 Janvier 1973 Columbus, Ohio, US; abstract no. 17513, NEGISHI, SUTEMI ET AL.: "Solution polymerization of acrylonitrile" page 79; XP002025774 * abrégé * & JP 72 037 712 A (TEIJIN) -----</p>	1	----- DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) -----		
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>					
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
LA HAYE	20 Août 1997	Seufert, G			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

